

УДК 543.422.8

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ОБРАЗЦАХ БАЙКАЛЬСКОЙ РЫБЫ

П.М.Фарков, А.Л.Финкельштейн
Институт геохимии им.А.П.Виноградова СО РАН
664033, Иркутск, Фаворского, 1а
farkov@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 5 сентября 2002 г.

В работе исследованы возможности рентгенофлуоресцентного определения элементов в образцах байкальских рыб (гольяна и окуня). Рассмотрено три способа подготовки излучателей для рентгенофлуоресцентного анализа: прессование таблеток из порошкового материала, полученного после высушивания и измельчения; сплавление пробы с тетраборатом лития после озоления порошков; закрепление озоленной пробы массой 30 мг на фильтре. Показаны преимущества и недостатки каждого варианта пробоподготовки. В качестве калибровочных образцов для первого варианта использовались стандартные образцы растительных материалов, а для двух других – стандартные образцы неорганических материалов (горных пород, почв, донных отложений, зол). Приведены содержания магния, фосфора, калия, кальция, железа, цинка, рубидия и стронция в гольяне и окуне. Концентрации магния, калия и кальция можно определять из исходных порошковых проб. Для оценки содержания остальных элементов использовалась процедура сухого озоления.

Фарков Павел Михайлович – аспирант
Института геохимии им.А.И.Виноградова
СО РАН.

Область научных интересов: рентгено-
спектральный флуоресцентный анализ
биологических объектов.

Автор 11 публикаций.

Финкельштейн Александр Львович – кан-

**дидат технических наук, заведующий лабо-
раторией рентгеновских методов анализа
Института геохимии им.А.И.Виноградова СО
РАН.**

Область научных интересов: рентгено-
спектральный анализ горных пород и других
природных сред, взаимодействие рентге-
новского излучения с веществом.

Автор более 60 публикаций.

Введение

При определении содержания химических элементов в биологических материалах основное внимание уделяется анализу токсичных металлов и микроэлементов [1, 2]. Однако часто необходимо знать содержания биофильных и других химических элементов. Вследствие дефицита в мире СО биологических материалов важной задачей становится создание сертифицированных образцов таких веществ. В институте геохимии СО РАН проводятся работы по аттестации образца байкальского окуня, который является одним из исследуемых материалов настоящей работы.

Рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФА) все шире применяется для определения со-

держания элементов в растительных материалах и объектах животного происхождения. Одним из главных преимуществ метода является возможность определения элементов в материале без его разрушения. Однако вследствие высоких пределов обнаружения и низких уровней содержания элементов тяжелее натрия для материала рыб такой вариант анализа применим к небольшому числу элементов. Из литературных данных [3] можно видеть, что концентрации Na, Mg, P, K, Ca, S, Cl в высушенном материале рыб могут составлять 0,2 – 2 %. Содержания элементов этого диапазона могут быть определены с помощью РФА без деструкции образца.

Использование методов концентрирования по-

звolyет увеличить число определяемых элементов. Одним из таких методов является сухое озоление материала. В результате достаточно простой пробоподготовки образуется зольный остаток, для которого не требуется дальнейшего разложения при анализе рентгенофлуоресцентным методом.

В работе рассмотрены способы пробоподготовки для рентгенофлуоресцентного определения элементов в порошковом веществе рыб и материале, полученном после озоления, с использованием в качестве градуировочных стандартных образцов растительных и неорганических материалов.

Анализируемые образцы и пробоподготовка

В качестве исследуемого материала использовались образцы цельноизмельченного гольяна и мышцы окуня, отобранные и подготовленные в виде порошкового вещества лабораторией атомно-эмиссионного анализа и стандартных образцов Института геохимии СО РАН. Для определения элементов в них излучатели готовились пресованием материала в таблетки на подложке из борной кислоты. В качестве градуировочных об-

разцов были использованы стандартные образцы растений: злаковая травосмесь СБМТ-02, клубни картофеля СБМК-02, зерна пшеницы СБМП-02, листья кустарника GSV-1, ветки кустарника GSV-2 и листья чая GSV-4. Авторы работы [4] исследовали эти образцы и пришли к выводу о пригодности перечисленных СО для градуирования при прямом рентгенофлуоресцентном определении калия, кальция и серы в растительных материалах. Массовые коэффициенты поглощения аналитических линий определяемых элементов стандартных образцов отличаются на 1-3 % от коэффициентов поглощения этих линий в образцах рыб, что позволяет использовать их для градуирования методики анализа вещества рыб. Содержания исследуемых элементов в стандартных образцах растительных материалов приведены в табл. 1. Градуировочный диапазон для магния, калия и кальция покрывает интервал концентраций этих элементов в порошковых пробах рыб. Максимальные содержания фосфора и серы в стандартных образцах растений ниже, чем в пробах рыб.

Таблица 1

Содержания элементов в СО растений

Элемент	Стандартный образец					
	СБМТ-02	СБМК-02	СБМП-02	GSV-1	GSV-2	GSV-4
Na	0,106±0,004	0,028±0,002	0,0065±0,0005	1,10±0,06	1,96±0,10	0,0044±0,0004
Mg	0,33±0,01	0,095±0,002	0,14±0,01	0,287±0,011	0,48±0,03	0,17±0,01
P	0,311±0,002	0,193±0,003	0,36±0,005	0,083±0,003	0,100±0,003	0,284±0,006
K	2,39±0,04	1,45±0,03	0,42±0,003	0,85±0,03	0,92±0,06	1,66±0,06
Ca	0,88±0,02	0,082±0,006	0,054±0,003	2,22±0,02	1,68±0,06	0,43±0,02
S	0,29±0,04	0,13±0,01	0,16±0,02	0,32±0,02	0,73±0,04	0,246±0,015
Cl	0,11±0,03	0,069±0,013	0,84±0,12	(1,16)	(1,92)	-

Примечание. В скобках указаны ориентировочные содержания элементов.

Кроме исходного порошкового материала исследовались образцы, полученные с помощью сухого озоления вещества рыб в муфельной печи. Согласно исследованиям, представленным в работе [5], уменьшению потерь при озолении для некоторых элементов способствует выдерживание пробы в спирте. Поэтому перед озолением пробы заливали спиртом-ректификатом и оставляли на 2 часа. Сухое озоление проводилось при постепенном нагревании до температуры 450 °С с постоянным доступом воздуха. Коэффициент озоления составил 9,5 и 17,2 для гольяна и окуня соответственно. Из полученной золы готовились излучатели двух видов. В первом случае навеску золы массой 300 мг сплавляли с тетраборатом

лития при температуре 1100 °С в соотношении 1:11. Во втором - золу массой 30 мг закрепляли на фильтре с помощью клеящего вещества - водного раствора карбометилцеллюлозы.

Использование разбавленных гомогенных твердых растворов и ненасыщенных образцов снижает влияние матричного состава анализируемого материала, что позволяет использовать в качестве градуировочных стандартные образцы различных неорганических материалов. Градуировочными служили образцы горных пород (риолит JR-2, известняк СИ-3, апатит и др.), почв (СКР-2, 3 и GXR-2, 5), донных отложений (СДО-2, 3) и золы углей (ЗУА-1), приготовленные аналогично анализируемым пробам.

Аппаратура

Интенсивности характеристических рентгеновских Ка-линий Na, Mg, P, K, Ca, Fe, S и Cl измерялись на 16-канальном рентгеновском спектрометре СРМ-25. Источником возбуждения являлась трубка с Rh-анодом (напряжение 30 кВ, ток 40 мА.). Интенсивности характеристических рентгеновских Ка-линий Zn, Rb и Sr измерялись на сканирующем спектрометре VRA-30 (трубка с Ag-анодом, напряжение 50 кВ, ток 20 мА).

Результаты

Погрешности приготовления излучателей, полученных закреплением озолненного материала на фильтре, оценивали с помощью двухступенчатого дисперсионного анализа [6]. Для этого отобрали по 4 навески порошков гольяна и окуня и озолили, как описано выше. Из полученной золы приготовили по два излучателя. Получили по 8 излучателей для каждого вещества, от которых дважды измеряли интенсивности характеристических линий. В табл.2 показаны результаты дисперсионного анализа погрешности для образцов зольных остатков гольяна и окуня, закрепленных на фильтре.

Таблица 2

Результаты дисперсионного анализа погрешности для образцов гольяна и окуня, закрепленных на фильтре

Элемент	Относительные стандартные отклонения							
	Гольян				Окунь			
	$S_{г.в}$	$S_{г.пр}$	$S_{г.оз}$	$S_{г.с}$	$S_{г.в}$	$S_{г.пр}$	$S_{г.оз}$	$S_{г.с}$
P	0,04	0,08	н/з	0,09				
K	0,02	0,07	0,08	0,11				
Ca	0,01	0,08	н/з	0,08				
Sr	0,03	0,10	н/з	0,10	0,13	0,12	н/з	0,18
Zn	0,01	0,09	н/з	0,09	0,03	0,04	0,1	0,11
Rb	0,13	0,21	н/з	0,24	0,03	0,04	0,05	0,07

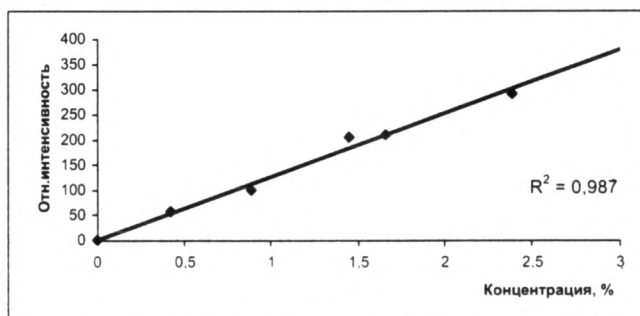
Из таблицы видно, что относительное стандартное отклонение (ОСО) приготовления образцов ($S_{г.пр}$) почти всегда вносит основной вклад в суммарное ОСО ($S_{г.с}$). При невысоких значениях $S_{г.пр}$ становится значимой погрешность озоления проб рыб ($S_{г.оз}$). Большая суммарная погрешность для рубидия в гольяне обусловлена близостью содержания элемента к пределу обнаружения.

Для определения содержания всех элементов, кроме цинка, рубидия и стронция, использовался способ внешнего стандарта. В случае микроэлементов применяли способ стандарта-фона. В качестве внутреннего стандарта для учета изменений матричного состава и массы излучателей

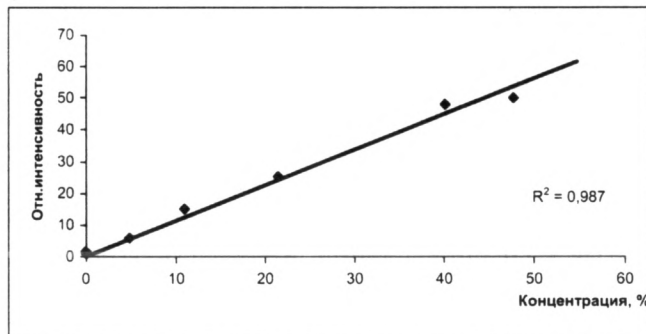
использовалась интенсивность некогерентно рассеянного характеристического излучения рентгеновской трубки образцом.

В качестве примера на рисунке представлены градуировочные графики для калия, полученные по результатам измерений таблеток СО растений (СБМТ-02, СБМК-02, СБМП-02, GSV-4 и смеси в соотношении 1:1 из GSV-1 и GSV-2), и кальция по СО неорганических материалов, закрепленных на фильтре (JR-2, JF-1, КН, ЗУА-1, СИ-3, СГД-1а и СО фосфоритового концентрата). Остаточное относительное стандартное отклонение градуировочных функций составило 0,05 и 0,1 для калия и кальция соответственно. Коэффициенты корреляции калибровочных кривых для всех определяемых элементов были близки к 0,99.

а



б



Градуировочные графики: а - для калия, по результатам измерения СО растительных материалов; б - для кальция, по результатам измерения СО неорганических материалов

В табл.3 представлены результаты определения содержания натрия, магния, фосфора, калия, кальция, железа, серы и хлора в цельноизмельченном гольяне и мышцах окуня, полученные с помощью различных способов пробоподготовки. В таблице указаны доверительные интервалы по воспроизводимости приготовления излучателей и измерению интенсивностей. Из таблицы видно, что для всех элементов, определенных с помощью сплавления проб и закрепления на фильтре, доверительные интервалы для обоих способов пробоподготовки перекрываются. В то же время содержание калия, определенное из озоленных

проб, ниже его содержания, определенного из исходных образцов, что, вероятно, обусловлено потерями элемента во время процедуры озоления. Содержания натрия, хлора и серы приведены в качестве ориентировочных, так как для этих

элементов использовались только один или два градуировочных образца, что, по нашему мнению, недостаточно для надежной оценки результатов определения.

Таблица 3

Результаты определения содержания элементов в образцах рыб

Элемент	Озоленные				Исходные	
	Сплавленные		На фильтре		Окунь	Гольян
	Окунь	Гольян	Окунь	Гольян		
Mg	0,12±0,03	0,14±0,03	0,14±0,03	0,15±0,04	0,19±0,02	0,16±0,02
P	0,97±0,11	2,03±0,20	0,87±0,20	1,83±0,40	-	-
K	1,42±0,19	1,10±0,10	1,50±0,27	1,07±0,18	1,70±0,10	1,26±0,08
Ca	0,16±0,02	2,26±0,15	0,16±0,03	2,30±0,30	0,17±0,01	1,90±0,10
Fe _{общ}	0,007±0,001	0,022±0,002	0,008±0,002	0,023±0,005	-	-
Na	-	-	-	-	0,35±0,04	0,56±0,03
Cl	-	-	-	-	0,4±0,1	0,5±0,1
S	-	-	-	-	1,22±0,012	1,14±0,11

Вариант определения содержания элементов из исходных образцов рыб характеризуется лучшей воспроизводимостью и большей экспрессностью, однако с его помощью количественно оценены концентрации только Mg, K и Ca. При сравнении вариантов пробоподготовки, основанных на озолении вещества рыб, сплавление золы рыб (масса 300 мг) имеет лучшую воспроизводимость. Анализ ненасыщенных образцов золы рыб, закрепленной на фильтре, имеет худшую воспроизводимость вследствие гетерогенности и малой навески материала (масса 30 мг), но приготовленные таким образом пробы могут использоваться для определения микроэлементов вследствие лучшей чувствительности. Так, были выполнены определения цинка, рубидия и стронция в образцах рыб. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа представлены в табл.4. Для сравнения даны содержания, полученные в отделе масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) Национального совета исследований окружающей среды (Великобритания, Ким Жарвис) и результаты атомно-эмиссионного анализа [1]. Видно, что наблюдается хорошее согласие между методами.

Таблица 4

Содержания микроэлементов (мкг/г) в байкальских гольяне и окуне

Элемент	Гольян	Окунь		
	РФА	РФА	ИСП-МС	АЭА
Zn	63±12	20±1	21,72±0,95	24±6
Rb	5,2±1,6	18±1	20,95±0,89	-
Sr	35±6	2,6±0,6	2,30±0,25	-

Выводы

С помощью стандартных образцов растительных материалов можно проводить количественное рентгенофлуоресцентное определение магния, калия и кальция, а с увеличением числа градуировочных образцов - и натрия, фосфора, серы, хлора. Использование предварительного озоления, с последующим закреплением золы на фильтре, позволяет проводить определение фосфора, калия, кальция, железа, цинка, рубидия и стронция с помощью стандартных образцов горных пород, почв, донных отложений и зол. Получена удовлетворительная сходимость результатов методов РФА, АЭА и ИСП-МС при определении цинка, рубидия и стронция в образце байкальского окуня.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ветров В.А. Микроэлементы в природных средах региона озера Байкал / В.А.Ветров, А.И.Кузнецова. Новосибирск: НИИ ОИГГМ СО РАН, 1997. 234 с.
2. Zauke G.-P. Heavy metals in fish from the Barents Sea

(summer 1994) / G.-P.Zauke, V.M.Savinov, J.Ritterhoff, T.Savinova // The Science of the Total Environment. 1999. V.227. P.161-173.

3. Кист А.А. Феноменология биогеохимии и бионе-

органической химии. Ташкент: Фан, 1987. 236 с.

4. Гуничева Т.Н. Оценка пригодности ГСО биологических материалов для градуирования при прямом рентгенофлуоресцентном анализе растительных материалов / Т.Н.Гуничева, Е.В.Чупарина, Г.А.Белоголова // Аналитика и контроль. 2001. Т.5, №1. С.59-64.

5. Карякин А.В. Эмиссионный спектральный анализ объектов биосферы / А.В.Карякин, И.Ф.Грибовская. М.: Химия, 1979. 208 с.

6. Смагунова А.Н. Примеры применения математической теории эксперимента в рентгенофлуоресцентном анализе / А.Н.Смагунова, В.А.Козлов. Иркутск: ИГУ, 1990. 232 с.

* * * * *

DETERMINATION OF ELEMENT CONTENTS IN BAIKAL FISH SAMPLES BY X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY

P.M.Farkov, A.L.Finkelshtein

Opportunities of the X-ray fluorescence spectrometry for element determination in samples of the Baikal fishes are investigated. It is considered three ways of sample preparation for X-ray analysis: pressing of pellets from the powder after drying and crushing; fusion with lithium tetraborate after dry ashing and fixing 30 mg of ash on the filter. Advantages and disadvantages of various sample preparation are considered. Calibration samples are standard reference samples of plant materials for first way and standard reference samples of different inorganic materials (rocks, soils, sediments and ashes) for two others. Results X-ray determination of magnesium, phosphorus, potassium, calcium, iron, zinc, rubidium and strontium in fishes are given. Concentrations of magnesium, potassium and calcium are determinate from powder samples. Dry ashing procedure to establish of the others elements contents was used.